

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-103024

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

H01L 27/10
G11C 11/22
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792

(21)Application number : 09-263713

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.09.1997

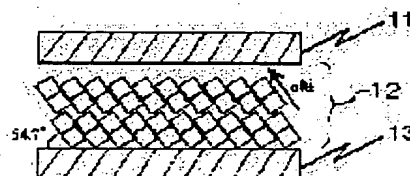
(72)Inventor : NAMATAME TOSHIHIDE
SUZUKI TAKAAKI
HIGASHIYAMA KAZUHISA

(54) FERROELECTRIC CAPACITOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a capacitor utilizing a highly-oriented ferroelectric crystalline thin film that is grown reproducibly, and a semiconductor device therewith.

SOLUTION: A capacitor consists of a lower electrode 13 having a (111) oriented crystalline structure, a ferroelectric material thin film 12 consisting of crystalline grains aligned to form a stacking layered structure, and an upper electrode 11, wherein more than 80% of the stacking orientation (c axis) of the single-crystalline cells of the crystalline grains lie in the direction 54.7° (or 35.3°) from the interface with the lower electrode 13. Such a ferroelectric material thin film 12 can be grown reproducibly with an epitaxial growth method. A semiconductor device, such as an FeRAM(ferroelectric random access memory), is obtained using the capacitor stated above.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-103024

(43)公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 L 27/10
G 1 1 C 11/22
H 0 1 L 27/108
21/8242
21/8247

識別記号

4 5 1

F I

H 0 1 L 27/10

4 5 1

G 1 1 C 11/22

H 0 1 L 27/10

6 5 1

29/78

3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-263713

(22)出願日 平成9年(1997) 9月29日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 生田 俊秀

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 鈴木 孝明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 東山 和寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 富田 和子

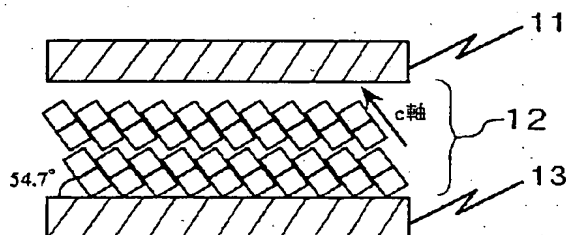
(54)【発明の名称】 強誘電体素子および半導体装置

(57)【要約】

【課題】安定な結晶成長により高配向の強誘電体薄膜を形成する。

【解決手段】下部電極13が(111)面配向であり、強誘電体薄膜12は、層状構造を有する複数の結晶粒を含み、80%以上の結晶粒の単位結晶胞の積層方向(c軸)が下部電極13との界面に対して54.7°(または35.3°)に配向している。このような強誘電体薄膜12は、エピタキシャル成長により安定して形成することができる。

図1



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】この順で積層された下部電極と強誘電体薄膜と上部電極とを備える強誘電体素子において、

上記下部電極は、

少なくとも上記強誘電体薄膜に接する面を構成する結晶が、(111)面で配向しており、

上記強誘電体薄膜は、強誘電体材料からなる複数の単位結晶胞が積層して一つの結晶相を形成した層状構造を有する複数の結晶粒を含み、

上記結晶粒のうち80%（体積／体積）以上は、

上記単位結晶胞の積層方向に沿った結晶軸が、上記下部電極と上記強誘電体薄膜との界面に対して、50、7°以上58、7°以下の角度で配向していることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項2】請求項1に記載の強誘電体素子において、上記配向の角度は、54、7°であることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項3】この順で積層された下部電極と強誘電体薄膜と上部電極とを備える強誘電体素子において、

上記下部電極は、

少なくとも上記強誘電体薄膜に接する面を構成する結晶が、(111)面で配向しており、

上記強誘電体薄膜は、強誘電体材料からなる複数の単位結晶胞が積層して一つの結晶相を形成した層状構造を有する複数の結晶粒を含み、

上記結晶粒のうち80%（体積／体積）以上は、

上記単位結晶胞の積層方向に沿った結晶軸が、上記下部電極と上記強誘電体薄膜との界面に対して、31、3°以上39、3°以下の角度で配向していることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項4】請求項3に記載の強誘電体素子において、上記配向の角度は、35、3°であることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項5】請求項1または3記載の強誘電体素子において、

上記層状構造は、層状ペロブスカイト構造であることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項6】請求項1または3記載の強誘電体素子において、

上記強誘電体材料は、下記一般式（化1）により表されることを特徴とする強誘電体素子。

$(AO)^{2+}(B_{y-1}C_yO_{3y+1})^{2-} \dots (化1)$

（ただし、AはTi、Hg、Pb、Biおよび希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素であり、BはBi、Pb、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一種の元素であり、CはTi、Nb、Ta、W、Mo、Fe、Co、CrおよびZrからなる少なくとも一種の元素であり、yは2～5の整数である）

【請求項7】請求項1または3記載の強誘電体素子において、

上記強誘電体薄膜に接する面を構成する結晶は、Ptからなることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項8】請求項1または3記載の強誘電体素子において、

上記強誘電体薄膜に接する面を構成する結晶は、ペロブスカイト構造の第1の導電性酸化物からなることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項9】請求項8記載の強誘電体素子において、上記第1の導電性酸化物は、

10 ReO_3 、 $SrReO_3$ 、 $BaReO_3$ 、 $LaTiO_3$ 、 $SrVO_3$ 、 $CaCrO_3$ 、 $SrCrO_3$ 、 $SrFeO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ （ $0 < x < 0.5$ ）、 $LaNiO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、および、 $BaPbO_3$ のうちのいずれかのペロブスカイトであり、かつ、抵抗率が $1 m\Omega \cdot cm$ 以下であることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項10】請求項9記載の強誘電体素子において、上記下部電極は、

20 この順で積層された、金属からなる層と、単一元素の酸化物である第2の導電性酸化物からなる層と、上記第1の導電性酸化物からなる層とを備えることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項11】請求項10記載の強誘電体素子において、

上記第2の導電性酸化物は、

Ti、V、Eu、Cr、Mo、W、Ph、Os、Ir、Pt、Re、RuおよびSnのうちのいずれかの元素の酸化物であり、かつ、抵抗率が $1 m\Omega \cdot cm$ 以下であることを特徴とする強誘電体素子。

30 【請求項12】請求項1または3記載の強誘電体素子を備えることを特徴とする半導体装置。

【請求項13】請求項12記載の半導体装置において、上記強誘電体素子は、電界効果型トランジスタ構造のキャパシタであることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体の不揮発性を利用したFeRAM（Ferroelectric Random Access Memory）等の強誘電体素子と、それを用いた半導体装置とに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、キャパシタ材料に強誘電体を用いた不揮発性半導体メモリFeRAMが注目されている。FeRAMは、極性の異なる二つの残留分極を利用して、電源オフでも記憶を保持できるという特性を有している。さらに、書き換えのスピードも μ 秒以下と非常に高速であり、次世代の理想的メモリとして研究が進められている。

50 【0003】このような不揮発性メモリでは、書き込みによる特性劣化が小さい強誘電体が要求される。この要

求を満たす強誘電体材料としては、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBTと略す)を含むBi層状強誘電体材料が挙げられる。この強誘電体材料は、層状構造、すなわち、強誘電体材料からなる複数の単位結晶胞が積層して一つの結晶相を形成した構造を有している。一般に、強誘電体材料の3つの結晶軸のうち、この層状構造における単位結晶胞の積層方向に沿った結晶軸をc軸と呼び、このc軸に直交する2つの結晶軸のうちの一方をa軸、他方をb軸と呼ぶ。

【0004】このBi層状強誘電体材料は結晶の異方性が大きく、c軸と並行方向には分極を有しないことが知られている。この材料からなる強誘電体薄膜を用いたメモリでは、強誘電体薄膜が無配向またはc軸配向(すなわち、c軸が基板面に対して垂直方向に向いた配向)になるため、高い分極量を得ることができない。

【0005】そこで、キャパシタの大容量化のため、強誘電体材料の結晶を一方向に並べる配向化が試みられている。例えば、強誘電体薄膜のc軸が1対の電極に印加される電場に垂直な方向に対して ± 30 度以内に配向している強誘電体素子が、特開平7-54007号公報で

開示されている。

【0006】【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのBi層状構造の強誘電体薄膜は、実際にはc軸が電極に対して並行に成長しづらく、結晶の安定した成長が得られないという問題があった。そこで、本発明は、安定な結晶成長により高配向の強誘電体薄膜を形成することのできる強誘電体素子と、それを用いた半導体装置とを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記従来技術の問題点は、電極と強誘電体材料との格子定数の不一致によるものである。上述のBi層状構造の強誘電体薄膜は、半周期ずれた二層のBi-O層を有する結晶構造であるため、二層のBi-O層の層間距離と、Bi-O層およびSr-O層の間の距離とが異なっている。このため、有効な配向制御を行うことが非常に困難であった。

【0008】本発明者らは、電極と強誘電体材料との格子定数に着目して鋭意検討した結果、下部電極の少なくとも強誘電体薄膜に接する面を構成する結晶が(111)面配向の場合、強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることで、c軸の角度が、下部電極と強誘電体薄膜との界面に対して、 50.7° 以上 58.7° 以下(好ましくは 54.7°)、または、 31.3° 以上 39.3° 以下(好ましくは 35.3°)の強誘電体薄膜の結晶を安定して成長させることができ、得られた強誘電体素子において高い分極量を実現できることを見出した。

【0009】ここで、この原理について上述のSBTの場合を例にとって、説明する。この化合物は、AサイトをBi元素、BサイトをSr元素、CサイトをTa元素

とし、yを2とすると、下記一般式(化1)により表される $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+}(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)^{2-}$ である。このSBTの結晶構造は二層のBi-O層を有したBi層状構造であり、a軸=b軸=3.89オングストローム、c軸=25.10オングストロームである。

【0010】

$(\text{AO})^{2+}(\text{B}_{y-1}\text{C}_y\text{O}_{3y+1})^{2-} \dots$ (化1)

下部電極にPt金属を用いた場合、Pt金属は立方晶(Cubic)構造であるため、優先成長より下部電極13は(111)面配向となる。このPt金属の格子定数は結晶解析よりa軸=b軸=c軸=3.9231オングストロームであった。

【0011】SBTの格子定数(a軸=b軸=3.89オングストローム)と、Ptの格子定数(a軸=b軸=c軸=3.9231オングストローム)とのミスマッチは、0.85%と非常に小さい。このため、Pt金属上でのSBT薄膜のエピタキシャル成長は非常に安定であると考えられる。Pt(111)面上での、結晶軸の三辺を共有したSBTのエピタキシャル成長によれば、図1に示すように、SBT薄膜12の結晶構造のc軸が下部電極13との界面に対して 54.7° 傾いた配向を安定して形成することができる。また、Pt(111)面上での、結晶軸の一辺のみを共有したSBTのエピタキシャル成長によれば、図3に示すように、SBT薄膜12の結晶構造のc軸が下部電極13との界面に対して 35.3° 傾くように配向した強誘電体薄膜12を安定して形成することができる。なお、図を見やすくするため、強誘電体薄膜12のハッチングは省略した。

【0012】これらのエピタキシャル成長を用いた強誘電体薄膜12の形成により、従来の無配向なSBT薄膜で認められたリーク電流による耐圧特性の低下、ランダムな分極方向による分極値の低下を抑制でき、メモリ動作で不可欠な動作電圧、キャパシタ容量を得ることが可能となる。また、分極軸の揃った分極量の大きい残留分極が得られ、高耐圧特性を有する強誘電体素子を安定的に作製することができる。

【0013】なお、強誘電体薄膜のすべての結晶粒のc軸が 54.7° または 35.3° になっていなくてもよい。強誘電体薄膜中の各結晶粒のc軸は、図4(a)および(b)にその分布を示すように、ある程度のばらつきがあるのが普通である。しかし、80%(体積/体積)以上の結晶粒のc軸が $54.7^\circ \pm 4^\circ$ または $35.3^\circ \pm 4^\circ$ にあれば、良好なメモリ動作が得られる。

【0014】以上の新たな知見を基に、本発明では、この順で積層された下部電極と強誘電体薄膜と上部電極とを備え、下部電極の少なくとも強誘電体薄膜に接する面を構成する結晶が(111)面配向である強誘電体素子であって、強誘電体薄膜が、強誘電体材料からなる複数の単位結晶胞が積層して一つの結晶相を形成した層状構

造を有する結晶粒を含み、その結晶粒のうち80%（体積／体積）以上100%（体積／体積）以下の結晶粒のc軸（すなわち単位結晶胞の積層方向）が、下部電極と強誘電体薄膜との界面に対して、（1）50.7°以上58.7°以下（好ましくは54.7°）の角度で配向している強誘電体素子、および、（2）31.3°以上39.3°以下（好ましくは35.3°）の角度で配向している強誘電体素子、の2種類の素子が提供される。なお、強誘電体薄膜は層状ペロブスカイト構造であることが望ましい。

【0015】さらに、本発明では、本発明の強誘電体素子を備える半導体装置が提供される。本発明の強誘電体素子は、半導体装置における電界効果型トランジスタ構造のキャパシタとして、特に適している。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の素子に用いられる強誘電体材料としては、下記一般式（化1）により表される化合物が適している。これらの化合物は、いずれも、格子定数がa軸＝b軸＝3.9オングストローム前後の層状ペロブスカイト構造であるため、上述のSBTの場合と同様、エビタキシャル成長により、高い分極量が得られる配向を有する結晶を安定して成長させることができる。

【0017】

$(AO)^{2+}(B_{y-1}C_xO_{3y-1})^{2-} \dots$ (化1)
ただし、上記式（化1）において、AサイトはTi、Hg、Pb、Biおよび希土類元素（Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）のいずれかである。また、BサイトはBi、Pb、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種であり、Bサイトを複数の元素とする場合、その比率は任意に選択できる。CサイトはTi、Nb、Ta、W、Mo、Fe、Co、CrおよびZrからなる少なくとも1種であり、Cサイトを複数の元素とする場合も、その比率は任意に選択できる。yは2～5の整数である。

【0018】なお、強誘電体薄膜を形成する際の安定性が高いため、AはPbまたはBi、BはBi、Pbおよび／またはSr、CはNbおよび／またはTaとすることが好ましい。

【0019】本発明の強誘電体素子の下部電極の材料としては、耐酸化性に優れた材料であれば、どのような電極材料でもよいが、白金族元素またはその合金もしくは酸化物などを用いることができる。特に白金は、これを用いることで強誘電体素子を量産性よく生産できるため、本発明の素子に適している。

【0020】また、本発明の強誘電体素子の下部電極の材料として、ペロブスカイト構造の第1の導電性酸化物を用いてもよい。下部電極の、少なくとも強誘電体薄膜と接触する部分に導電性酸化物を用いると、強誘電体薄

膜と電極との界面を2つの酸化物層が形成することになるため、遷移層（酸素欠損層）の形成を抑制することができる。

【0021】この第1の導電性酸化物には、 ReO_3 、 $SrReO_3$ 、 $BaReO_3$ 、 $LaTiO_3$ 、 $SrVO_3$ 、 $CaCrO_3$ 、 $SrCrO_3$ 、 $SrFeO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ （ $0 < x < 0.5$ ）、 $LaNiO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、または、 $BaPbO_3$ のうちのいずれかのペロブスカイトが挙げられる。第1の導電性酸化物の抵抗率は $1m\Omega \cdot cm$ 以下であることが望ましい。これらのうち、 $SrRuO_3$ は、安定して合成することができるため特に好ましい。

【0022】また、本発明の強誘電体素子の下部電極として、複数種の材料からなる積層膜を用いてもよい。特に、この順で積層された、金属からなる第1層、単一元素の酸化物である第2の導電性酸化物からなる第2層、および、上述の第1の導電性酸化物からなる第3層を備える積層膜を下部電極として用いると、各層間の密着性が良好になるため、好ましい。このようにする場合、第3層すなわち第1の導電性酸化物が、強誘電体薄膜との界面を形成するようにする。

【0023】なお、第1層の材料としては、Pt、Au、Al、Ni、Cr、Ti、Mo、Wなどの金属を用いることができる。

【0024】また、第2の導電性酸化物としては、 TiO_x 、 VO_x 、 EuO 、 CrO_2 、 MoO_2 、 WO_2 、 PhO 、 OsO 、 IrO 、 PtO 、 ReO_2 、 RuO_2 、 SnO_2 などを用いることができる。これらの酸化物のうち、酸化チタン、酸化イリジウム、酸化ルテニウムは、安定して合成することができるため、特に好ましい。この第2の導電性酸化物の抵抗率も、 $1m\Omega \cdot cm$ 以下であることが望ましい。

【0025】下部電極または上部電極の成膜方法としては、スピンコート法、有機金属または酢酸塩などを用いる塗布法、スプレー法もしくはミスト法、MOCVD（metal-organic chemical vapor deposition）法、スパッタ法、MBE（molecular beam epitaxy）法、または、レーザ蒸着法など、適宜用いることができる。また、下地基板と下部電極との間には、バリア層などを適宜設けてもよい。

【0026】強誘電体薄膜の成膜方法としても、電極の場合と同様、スピンコート法、有機金属または酢酸塩などを用いる塗布法、スプレー法もしくはミスト法、MOCVD法、スパッタ法、MBE法、または、レーザ蒸着法など、適宜用いることができるが、その成膜条件は、結晶をエビタキシャル成長させる緩和な条件にする。また、強誘電体原料組成物を上述のような方法により成膜した後、結晶をエビタキシャル成長させるための低温加熱処理を行うなどにより強誘電体薄膜を形成してもよい。

表1

SBT薄膜の組成比

基板温度 (°C)	蒸着膜の組成比 Sr:Bi:Ta
580	1.07:2.27:2
600	1.06:2.22:2
625	1.02:2.22:2
650	1.00:2.20:2

【0027】結晶をエピタキシャル成長させるための条件は、成膜する強誘電体材料や下地電極の種類などに応じて決定されるが、例えば、前駆体膜を上述のように通常の成膜方法により形成したのち、結晶化温度（上述のSBTの場合、580℃）近傍の温度で加熱してアニーリングすることにより、結晶をエピタキシャル成長させることができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を用いて説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。

【0029】＜実施例1＞本実施例では、強誘電体材料としてSBTを用い、図2に示すように、下地基板24上に下部電極13と、強誘電体層12と、上部電極11とが積層された構造の強誘電体素子14を、つぎのようにして作製した。

【0030】まず、下地基板24として、表面に、300℃に加熱しながらのスパッタリングにより厚み2000オングストロームのTiからなる所定のパターンのバリア層（図示せず）を形成し、さらに、熱酸化により所定のパターンのSiO₂層（図示せず）を形成したSiウエハを用意した。この下地基板24のバリア層表面に、下部電極13として、350℃に加熱しながらスパッタリング法により厚さ1000オングストロームのPt薄膜を形成した。このPt薄膜はX線回折解析により（111）面の高配向膜であった。

【0031】得られた下部電極13表面に、強誘電体薄膜12を形成した。強誘電体薄膜12は、Bi、Sr、Ta元素を含む酸化物ターゲットを用いてスパッタ法（O₂/Ar+O₂:5~50%、RFパワー:1.0~1.6kW、基板温度350℃~490℃）により、厚さ1000オングストロームの前駆体薄膜を形成した後、580℃~650℃で10~60分間熱処理をすることにより形成した。

【0032】得られた強誘電体層の組成比をICP（inductively coupled plasma）発光分光分析した結果を、表1に示す。この分析結果から、熱処理温度が580℃~650℃の範囲内であれば、化学量論組成（Sr:Bi:Ta=1:2:2）とほぼ一致する組成比が得られることがわかった。

【0033】

【表1】

【0034】また、得られた強誘電体層12に対して $\theta-2\theta$ のX線回折測定を行ったところ、図7に示すように、 α 角を0°とする通常の測定では40°のPt（111）面のピーク以外検出できなかったが、 α 角を54.7°にした測定では、SBT薄膜の（00n）面に起因するピークが検出された。これにより、得られた強誘電体層12は、そのc軸が54.7°傾いた配向膜であることが確認された。また、ポールフィギュア測定より、強誘電体全体のほぼ100%（体積/体積）の結晶粒のc軸が、50.7°以上58.7°以下であることが分かった。

【0035】最後に、強誘電体層12表面にスパッタリングによりPtからなる上部電極11を形成し、目的とする強誘電体素子14を得た。本実施例により作製された強誘電体素子14は、印加電場に対して一定の方向に向くように配向制御されている。従って、抗電界（Ec）が低減し、かつ大きな残留分極（Pr）が得られた。本実施例の素子14の特性を測定したところ、3Vにおける2Prは16μC/cm²、Ecは40kV/cmであり、また、電圧3Vの±反転による書き込みを10¹⁵回繰り返した場合の特性劣化は約3%と、優れた強誘電体特性を示した。また、強誘電体薄膜12が同一方向に配向した結晶粒の集合体により構成されているため、粒界を介して流れるリーク電流も5Vで1×10⁻⁷A/cm²以下と小さくなり、非常に優れた耐圧特性が得られた。

【0036】＜実施例2＞実施例1と同様にして下地基板24表面に下部電極13を形成し、さらにその表面に、Bi、Sr、Ta元素を含む酸化物ターゲットを用いてスパッタ法（O₂/Ar+O₂:5~20%、RFパワー:1.0~1.3kW、基板温度460℃~490℃）により、厚さ1000オングストロームの前駆体薄膜を形成した後、660℃~800℃で10~60分間熱処理をすることにより、強誘電体薄膜12を形成した。

【0037】得られた強誘電体層12に対して $\theta-2\theta$ のX線回折測定を行ったところ、 α 角を35.3°にした測定で、SBT薄膜の（00n）面に起因するピークが検出された。これにより、得られた強誘電体層12

は、そのc軸が 35.3° 傾いた配向膜であることが確認された。また、ボールフィギュア測定より、強誘電体全体のはば100%（体積/体積）の結晶粒のc軸が、 31.3° 以上 39.3° 以下であることが分かった。

【0038】最後に実施例1と同様に上部電極11を形成して強誘電体素子14を作製した。得られた強誘電体素子14は、印加電場に対して一定の方向に向くように配向制御されている。従って、3Vにおける $2Pr$ は $16\mu C/cm^2$ 、 Ec は $35kV/cm$ であり、また、電圧3Vの±反転による書き込みを 10^{11} 回繰り返した場合の特性劣化は約3%と、優れた強誘電体特性を示した。

【0039】<実施例3>実施例1では、下地電極13としてPtからなる単層の膜を形成したが、本実施例では、図5に示すように、金属層54、第2の導電性酸化物層53および第1の導電性酸化物層52からなる積層膜を下地電極13として形成した。以下に、その製造工程を説明する。

【0040】まず、実施例1と同様の下地基板24表面に、 $600^\circ C$ に加熱しながらスパッタリング法により厚み1000オングストロームのRuからなる金属層52を形成し、その表面に、酸素ガス雰囲気中で $450^\circ C$ に加熱しながらスパッタリング法により厚み1000オングストロームの第2の導電性酸化物(RuO)層53を形成した後、 $650^\circ C$ でスパッタリング法により厚み1000オングストロームの第1の導電性酸化物(SrRuO₃)層52を形成した。以上により、3層構造の積層膜からなる下部電極23が形成された。

【0041】この下部電極23表面に、実施例1と同様にSBTからなる強誘電体層12を形成した。得られた強誘電体薄膜12は、実施例1と同様のX線回折の結果、c軸が 54.7° 傾いた配向であることが分かった。また、ボールフィギュア測定より 50.7° 以上 58.7° 以下の角度で配向している結晶粒の割合は、強誘電体全体の90%（体積/体積）であることが分かった。

【0042】最後に、実施例1と同様に上部電極11を形成し、図5に示す強誘電体素子50を得た。

【0043】本実施例では、下部電極23の強誘電体12と接する箇所にペロブスカイト構造の第1の導電性酸化物を用いたが、Ptを用いた実施例1の場合と同様、強誘電体12とその下地（本実施例では第1の導電性酸化物）との格子定数の整合性が良いため、エピタキシャル成長により、高配向した強誘電体薄膜12を作成できた。

【0044】また、強誘電体12と下部電極13とが共に酸化物であるため、強誘電体と金属電極との界面で一般に認められる酸素欠損層の形成が、本実施例では抑制された。これにより、本実施例では、低Ec、高Prと

いう優れた特性が得られ、電圧反転によるPrの低下も抑制できた。

【0045】さらに、本実施例では、下地基板24表面に金属層54、第2の導電性酸化物53および第1の導電性酸化物層52を、この順で積層することにより、各層間の良好な密着性が得られた。また、第1の導電性酸化物層52を第2の導電性酸化物層53表面に形成しているため、この第2の導電性酸化物層53の配向性を利用することにより、その表面に形成する第1の導電性酸化物層52の配向性を(111)面配向に制御することができる。従って、本実施例によれば、Ptを用いた実施例1とはほぼ同様に、第1の導電性酸化物層52表面に、高配向性の強誘電体薄膜を安定して形成することができた。

【0046】<実施例4>本実施例では、電界効果型トランジスタ構造のキャパシタとして、実施例1と同様の構造の強誘電体素子を備える半導体装置を作製した。本実施例により得られた半導体装置の構造を、図6に示す。

【0047】まず、Siウエハ65にイオン打ち込みと熱処理により拡散層67を形成した後、スパッタリングによりTiバリア層62を、表面酸化によりSiO₂ゲート膜69を、さらにその上にゲート電極68を、それぞれ形成した。次に、トランジスタとキャパシタとの素子分離としてSiO₂膜66を形成した後、このSiO₂膜66表面に、実施例1と同様にPtからなる下部電極13と、SBTからなる強誘電体薄膜12と、Ptからなる上部電極11をこの順で形成した。続いて、素子分離のためのSiO₂膜64を形成し、上部電極11と拡散層67との接続のためのアルミニウム配線61を形成した。以上により、強誘電体素子の半導体装置60が得られた。

【0048】本実施例により得られた半導体装置60においても、実施例1と同様、その強誘電体薄膜は、そのc軸の傾きが、下地電極との界面に対して 54.7° の高配向膜であり、その強誘電体特性も、実施例1と同様に良好であった。本実施例により得られた半導体装置60は、3Vの電圧により得られた蓄積電荷容量の変化で信号「0」および「1」を検出できる半導体装置である。

【0049】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の強誘電体素子および半導体装置では、下部電極からのエピタキシャル成長による強誘電体薄膜結晶の安定した成長により、高配向の高いPr、低いEcを有する優れた強誘電体層を容易に形成することができることから、優れた強誘電体特性が安定して実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の強誘電体薄膜を示す模式図である。

【図2】 実施例1の強誘電体素子の構造を示す部分断

面図である。

【図3】 本発明の強誘電体薄膜を示す模式図である。

【図4】 強誘電体薄膜の配向の分布を示すグラフである。

【図5】 実施例3の強誘電体素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 実施例4の半導体装置の構造を示す部分断面図である。

【図7】 実施例1において形成した強誘電体薄膜のX線回折の測定結果を示すグラフである。

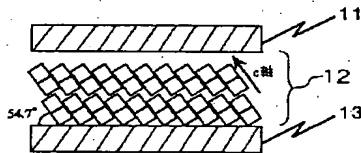
*【符号の説明】

11…上部電極、12…強誘電体薄膜、13…下部電極、14…強誘電体素子、23…下部電極、24…下地基板、50…強誘電体素子、52…第1の導電性酸化物層、53…第2の導電性酸化物層、54…金属層、60…半導体装置、61…アルミニウム配線、62…バリア層、64… SiO_2 膜、65… Si ウエハ、66… SiO_2 膜、67…拡散層、68…ゲート電極、69… SiO_2 ゲート膜。

*10

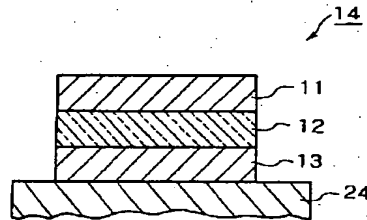
【図1】

図1



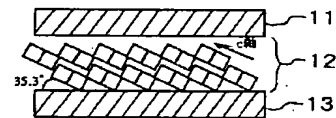
【図2】

図2



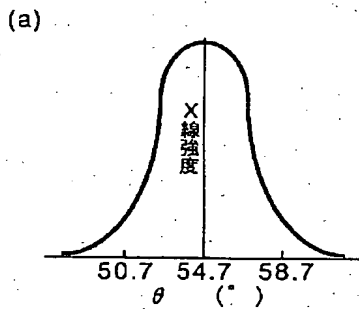
【図3】

図3



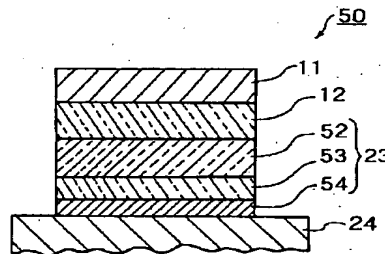
【図4】

図4



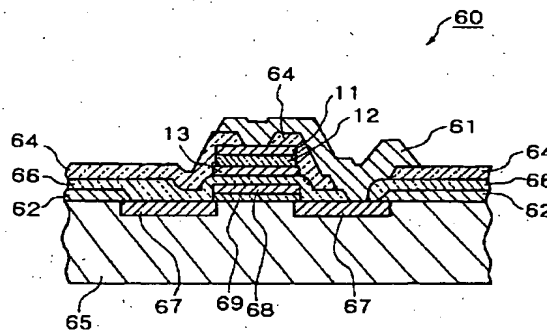
【図5】

図5

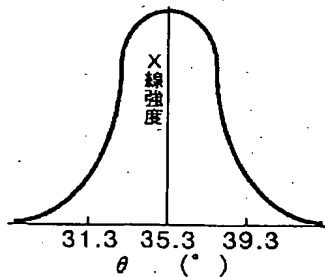


【図6】

図6

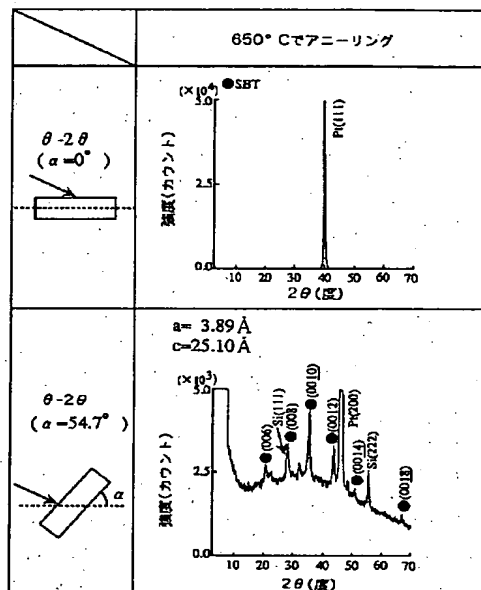


(b)



【図7】

SBT薄膜のX線回折測定結果(図7)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01L 29/788
29/792

識別記号

F I